

(Translation)

Publication number: **CN 1336696 A**

Publication date: **Feb. 20, 2002**

Inventor(s): **Jung, Youngiu  
Kim, Seok  
Choi, Yunsuk  
Choi, Soo Seok  
Lee, Jeawoan Seok  
Hwang, Duck Chul  
Kim, Joo Soak**

Applicant: **SAMSUNG SDI CO., LTD.**

Int. Cl<sup>7</sup> : **H01M 10/36**

Application number & date: **01132527.5 (Aug. 2, 2001)**

Title: **Lithium sulphur accumulator**

Abstract

A lithium-sulfur battery includes a negative electrode, a positive electrode, and an electrolyte. The negative electrode includes a negative active material selected from materials in which lithium intercalation reversibly occur, lithium alloy or lithium metal. The positive electrode includes at least one of elemental sulfur and organosulfur compounds for a positive active material, and an electrically conductive material. The electrolyte includes at least two groups selected from a weak polar solvent group, a strong polar solvent group and a lithium protection solvent group, where the electrolyte includes at least one or more solvents selected from the same group. The electrolyte may optionally include one or more electrolyte salts.

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01132527.5

[43] 公开日 2002 年 2 月 20 日

[11] 公开号 CN 1336696A

[22] 申请日 2001.8.2 [21] 申请号 01132527.5

[30] 优先权

[32]2000.8.2 [33]KR [31]44900/2000

[32]2000.8.2 [33]KR [31]44901/2000

[71] 申请人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 郑镛洲 金 爽

崔允硕 崔水石

李济玩 黄德哲 金周石

[74] 专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

代理人 巫肖南

权利要求书 3 页 说明书 9 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 锂硫电池

[57] 摘要

包括阴极、阳极和电解质的锂硫电池。该阴极包括阴极活性物质,此阴极活性物质选自其中发生可逆锂嵌入的材料、锂合金或锂金属。该阳极包括作为阳极活性物质的硫元素和有机硫化合物中的至少一种,以及导电材料。该电解质包括弱极性溶剂组、强极性溶剂组和锂保护溶剂组中的至少两组,其中该电解质包括至少一种或多种选自同一组的溶剂。该电解质可任选地包括一种或多种电解质盐。

ISSN 1008-4274

## 权 利 要 求 书

1. 一种锂硫电池, 包括  
阴极, 该阴极包括选自其中发生可逆锂嵌入的材料、锂合金和锂金属的  
5 阴极活性物质;  
阳极, 该阳极包括阳极活性物质, 所述阳极活性物质包含至少一种选自  
元素硫和有机硫化合物的硫基化合物, 以及导电材料; 和  
电解质, 该电解质包括电解质盐和混合有机溶剂;  
其中, 所述电解质的混合有机溶剂包含至少两个不同的组, 这些组选自  
10 能够溶解元素硫的弱极性溶剂组, 能够溶解多硫化锂的强极性溶剂组, 以及  
在锂表面形成锂保护的溶剂组, 而且  
其中该混合有机溶剂包含至少一种或多种选自同一组的溶剂。
2. 权利要求 1 的锂硫电池, 其中弱极性溶剂选自芳香化合物、环状或  
非环状的醚化合物和非环状的碳酸酯化合物, 并且具有小于 15 的介电常数。
- 15 3. 权利要求 1 的锂硫电池, 其中强极性溶剂选自环状碳酸酯化合物、  
亚砷化合物、内酯化合物、酮化合物、酯化合物、硫酸酯化合物和亚硫酸酯  
化合物, 并且具有大于 15 的介电常数。
4. 权利要求 1 的锂硫电池, 其中锂保护溶剂选自饱和的醚化合物, 不  
饱和的醚化合物, 包括 N、O 和 S 的杂环化合物。
- 20 5. 权利要求 2 的锂硫电池, 其中弱极性溶剂为选自二甲苯, 二甲氧基  
乙烷, 2-二甲基四氢呋喃, 碳酸二乙酯, 碳酸二甲酯, 甲苯, 甲醚, 乙醚,  
二甘醇二甲醚, 四甘醇二甲醚中的至少一种。
6. 权利要求 3 的锂硫电池, 其中强极性溶剂为选自六甲基磷酸三酰胺,  
 $\gamma$ -丁内酯, 乙腈, 碳酸亚乙酯, 碳酸亚丙酯, N-甲基吡咯烷酮, 3-甲基-2-噁  
25 唑烷酮, 二甲基甲酰胺, 环丁砜, 二甲基乙酰胺, 二甲基亚砷, 硫酸二甲酯,  
乙二醇二乙酸酯, 亚硫酸二甲酯和亚硫酸乙二醇酯中的至少一种。
7. 权利要求 4 的锂硫电池, 其中锂保护溶剂为选自四氢呋喃, 环氧乙  
烷, 二氧戊环, 3,5-二甲基异噁唑, 2,5-二甲基呋喃, 呋喃, 2-甲基呋喃, 1,4-  
环氧乙烷, 4-甲基二氧戊环中的至少一种。
- 30 8. 权利要求 1 的锂硫电池, 其中阳极进一步包括至少一种选自过渡金  
属, IIIA 族元素, IVA 族元素, 它们的硫化物以及它们的合金的添加剂。

9. 权利要求 8 的锂硫电池, 其中所述过渡金属选自 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au 和 Hg。

10. 权利要求 8 的锂硫电池, 其中 IIIA 族元素选自 Al、Ga、In 和 Tl,  
5 IVA 族元素选自 Si、Ge、Sn 和 Pb。

11. 权利要求 1 的锂硫电池, 其中电解质盐为选自三氟甲磺酰亚胺锂, 三氟甲磺酸锂, 高氯酸锂,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ , 四烷基铵盐以及它们的组合中的至少一种。

12. 权利要求 1 所述锂硫电池, 其中混合有机溶剂进一步包括第三组,  
10 以便该混合溶剂包括弱极性溶剂组、强极性溶剂组和锂保护溶剂组。

13. 用于具有电极的锂硫电池中的电解质, 该电解质包括:

第一溶剂, 该第一溶剂包括下列溶剂中的一种:

能够溶解硫氧化数接近 0 的多硫化物的弱极性溶剂,

15 能够溶解硫氧化数介于 0 和 -1 之间的多硫化物的强极性溶剂, 和  
在电极之一的锂表面上形成稳定固体电解质界面的锂保护溶剂, 和

第二溶剂, 该第二溶剂包括弱极性溶剂、强极性溶剂和锂保护溶剂中的另外一种, 以使第一和第二溶剂是不同的溶剂。

14. 权利要求 13 的电解质, 其中弱极性电解质可以溶解元素硫, 而强极性溶剂可以溶解多硫化锂。

20 15. 权利要求 13 的电解质, 其中弱极性电解质选自芳香化合物、环状或非环状的醚化合物和非环状碳酸酯化合物, 并且具有小于 15 的介电常数。

16. 权利要求 13 的电解质, 其中强极性电解质选自环状碳酸酯化合物、亚砷化合物、内酯化合物、酮化合物、酯化合物、硫酸酯化合物和亚硫酸酯化合物, 并且具有大于 15 的介电常数。

25 17. 权利要求 13 的电解质, 其中锂保护电解质选自饱和的醚化合物, 不饱和的醚化合物和包括 N、O 和 S 的杂环化合物。

18. 权利要求 15 的电解质, 其中弱极性溶剂为选自二甲苯, 二甲氧基乙烷, 2-甲基四氢呋喃, 碳酸二乙酯, 碳酸二甲酯, 甲苯, 甲醚, 乙醚, 二甘醇二甲醚和四甘醇二甲醚中的至少一种。

30 19. 权利要求 16 的电解质, 其中强极性溶剂为选自六甲基磷酸三酰胺,  $\gamma$ -丁内酯, 乙腈, 碳酸亚乙酯, 碳酸亚丙酯, N-甲基吡咯烷酮, 3-甲基-2-噁

唑烷酮, 二甲基甲酰胺, 环丁砜, 二甲基乙酰胺, 二甲基亚砜, 硫酸二甲酯, 乙二醇二乙酸酯, 亚硫酸二甲酯和亚硫酸乙二醇酯中的至少一种。

20. 权利要求 17 的电解质, 其中锂保护电解质为选自四氢呋喃, 环氧乙烷, 二氧戊环, 3,5-二甲基异噁唑, 2,5-二甲基呋喃, 呋喃, 2-甲基呋喃, 1,4-环氧乙烷和 4-甲基二氧戊环中的至少一种。

21. 权利要求 13 的电解质, 该电解质进一步包括第三溶剂, 所述第三溶剂包含弱极性溶剂、强极性溶剂和锂保护溶剂中剩下的一种, 以使第一、第二和第三溶剂是不同的溶剂。

22. 权利要求 13 的电解质, 该电解质进一步包括第三溶剂, 所述第三溶剂是与第一、第二溶剂之一同一组的溶剂。

23. 权利要求 21 的电解质, 该电解质进一步包括第四溶剂, 所述第四溶剂是与第一、第二和第三溶剂之一同一组的溶剂。

24. 一种制造锂硫电池的方法, 包括  
制备一种浆液, 所述浆液包括导电材料、有机粘合剂和硫基化合物;  
将该浆液涂敷到电流收集体上, 以形成阳极;  
提供阴极, 所述阴极包括阴极活性物质, 所述阴极活性物质包括其中发生可逆锂嵌入的材料、锂合金和锂金属之一;

提供电解质, 该电解质包括

- 第一溶剂, 该第一溶剂包括: 能够溶解硫氧化数接近 0 的多硫化物的弱极性溶剂, 能够溶解硫氧化数介于 0 和 -1 之间的多硫化物的强极性溶剂, 以及在电极之一的锂表面形成稳定的固体电解质界面的锂保护溶剂, 和

第二溶剂, 该第二溶剂包括弱极性溶剂、强极性溶剂和锂保护溶剂中的另外一种, 以使第一和第二溶剂是不同的溶剂;

用隔板将电解质置于阳极和阴极之间, 以形成锂硫电池。

25. 权利要求 24 的方法, 其中该阳极形成至少为阳极体积 5% 的孔隙率。

26. 权利要求 24 的方法, 其中该阳极形成为阳极体积 15% 至 65% 的孔隙率。

## 说明书

## 锂硫电池

5

相关申请的交叉参考

本申请基于2000年8月2日提交韩国工业产权局的韩国专利申请第00-44900号和第00-44901号，其内容引入本文作为参考。

本发明的背景技术

## (a) 技术领域

10 本发明涉及一种锂硫电池，具体地涉及具有高容量和良好速率能力的锂硫电池。

## (b) 相关技术

锂硫二次电池用具有硫-硫键的硫基化合物作为阳极活性物质，用锂金属或碳基化合物作为阴极活性物质。其中发生嵌入化学反应的碳基化合物包括石墨、石墨嵌入化合物和含碳材料，其中所述含碳材料中嵌入了锂。通过15 放电(电化学还原)，硫-硫键断开，结果S的氧化数下降。当再充电时(电化学氧化)，硫-硫键形成，结果S的氧化数增加。

能够溶解阳极活性物质的还原产物—多硫化物的有机化合物，用作上述锂硫电池的电解质溶剂。对于锂硫电池的性能，电解质溶剂的选择是重要的。

20 美国专利5523179(PolyPlus 电池公司)、5532077(PolyPlus 电池公司)、5789108(PolyPlus 电池公司)和5814420(PolyPlus 电池公司)描述一种有机液体电解质，该有机液体电解质选自环丁砜化合物，二甲砜化合物，碳酸二烷基酯化合物，四氢呋喃化合物，碳酸亚丙酯化合物，碳酸亚乙酯化合物，碳酸二甲酯化合物，丁内酯化合物，N,N-二甲基吡咯烷酮，四甲脒化合物，甘25 醇二甲醚化合物，醚化合物，冠醚化合物，二甲氧基乙烷化合物，二氧戊环化合物以及它们的组合。另外，美国专利5814420(PolyPlus 电池公司)描述了阳极的一种液体状态的离子导体，其中包括环丁砜，二甲基砜，碳酸二烷基酯，四氢呋喃，碳酸亚丙酯，碳酸亚乙酯，碳酸二甲酯，丁内酯，N-甲基吡咯烷酮，四甲脒，甘醇二甲醚，醚，冠醚，二甲氧基乙烷和二氧戊环中的至30 少一种。

美国专利6030720(PolyPlus 电池公司)描述了一种液体电解质溶剂，该

液体电解质溶剂包括通式为  $R_1(CH_2CH_2O)_nR_2$  的主溶剂，其中  $n$  为 2 至 10， $R_1$  和  $R_2$  为选自烷基、烷氧基、取代烷基或取代烷氧基中的相异或相同的基团，同时还描述了一种液体电解质溶剂，该溶剂包括冠醚、穴状配体和供电子体溶剂中的至少一种。除上述具有乙氧基重复单元的化合物之外，某些电

5 解质溶剂还包括电子供体溶剂或电子受体溶剂。电子供体为选自六甲基磷酸三酰胺，吡啶， $N,N$ -二乙基乙酰胺， $N,N$ -二乙基甲酰胺，二甲基亚砷，四甲脲， $N,N$ -二甲基乙酰胺， $N,N$ -二甲基甲酰胺，磷酸三丁酯，磷酸三甲酯， $N,N,N',N'$ -四乙基磺酰胺，四亚甲基二胺，四甲基亚丙基二胺或五甲基二亚乙基三胺中的至少一种。

10 WO99/33131(Moltech 公司)描述了一种电解液，该电解液包括一种或多种选自  $N$ -甲基乙酰胺，乙腈，碳酸酯，环丁砜，砜，取代的吡咯烷酮，二氧戊环，甘醇二甲醚或硅氧烷中的电解质溶剂。

电池的性能(例如容量和额定容量)很大程度上取决于电解质溶剂的组成。然而，现有技术中没有提到最佳电解液的组成或开发策略，最佳电解液

15 是开发性能良好的锂硫电池所必需的。

### 发明概述

本发明的目的是通过制备最佳电解液的方法，来提供具有高容量和良好额定容量的锂硫电池。

为了实现上述和其它目的，本发明提供一种包括阴极、阳极和电解液的

20 锂硫电池。所述阴极包括活性物质，该活性物质选自其中发生可逆锂嵌入的材料、锂合金和锂金属。所述阳极包括作为活性物质的硫基化合物和导电材料。硫基化合物包括元素硫和有机硫化合物中的至少一种。所述电解液包括混合的有机溶剂，该混合有机溶剂包括选自弱极性溶剂组、强极性溶剂组和锂保护溶剂组基团中的至少两组。某些电解液包括至少一种或多种选自同一

25 组的溶剂。该电解液包括一种或多种电解质盐。

本文中所使用的术语“弱极性溶剂”被定义为能够溶解元素硫且介电常数小于 15 的溶剂。弱极性溶剂选自芳香化合物，环状或非环状的醚化合物或者非环状碳酸酯化合物。

本文中所使用的术语“强极性溶剂”被定义为能够溶解多硫化锂且介电

30 常数大于 15 的溶剂。强极性溶剂选自环状碳酸酯化合物，亚砷化合物，内酯化合物，酮化合物，酯化合物，硫酸酯化合物或亚硫酸酯化合物。

本文中所使用的术语“锂保护溶剂”被定义为一种溶剂，该溶剂能够在锂表面形成很好的保护层，即稳定的固体电解质界面(SEI)层，并且具有良好的循环效率。锂保护溶剂选自饱和的醚化合物，不饱和的醚化合物，或者包括N、O和S的杂环化合物。

- 5 阳极可任选地包括至少一种选自过渡金属，IIIA族元素，IVA族元素，它们的硫化物，或者它们的合金的添加剂。

- 当锂硫电池放电时，在阳极，硫被还原，形成多硫化物( $S_n^{-1}$ ,  $S_n^{-2}$ ，其中  $n \geq 2$ )和硫化物( $S^{-2}$ )。已知多硫化物常以溶解状态而硫化物在沉淀状态存在于电极中。元素硫在混合有机溶剂中的溶解度优选为大于或等于 0.5mM。
- 10 为了制备高容量电池，在整个放电过程产生的多硫化物( $S_n^{-1}$ ,  $S_n^{-2}$ ，其中  $n \geq 2$ )的原子硫浓度优选为至少 5M。

### 附图简述

通过下面优选实施方案的描述，并结合附图，本发明的这些和其它目的及优点将是显而易见的，而且更易于理解。在附图中

- 15 图1示出了锂硫电池的放电曲线，所述锂硫电池是用实施例1、对比例1和3的电解液制造的。

### 发明详述

- 本发明提供了一种具有高容量和良好额定容量的锂硫电池。与锂硫电池容量相关的重要因素是硫的采用，这又很大程度上取决于电解液。因此，电
- 20 解液成分的优化是开发高容量锂硫电池的重要因素。锂硫电池的额定容量也极大地依赖于电解液溶剂的组成，因为电化学反应的速率与电解液溶剂有直接的关系。

- 在 Levillain 等, J. Electroanal. Chem. Vol. 420, pp167-177, (1997); F.Gaillard 等, J. Electroanal. Chem. Vol. 440, pp129-138, (1997)和 E. Lecillain
- 25 等, J. Electroanal. Chem. Vol. 440, pp243-250, (1997)中，详细地描述了：硫的电化学反应是由多种电极反应和多种耦合化学反应组成的。可逆性差和速率常数低的耦合化学反应导致硫的利用率低和额定容量差，因为该化学反应与电极反应直接相关。

- 一般地，在硫的还原产物—多硫化物( $S_n^{-1}$ ,  $S_n^{-2}$ ，其中  $n \geq 2$ )中，硫的氧化数大于0或小于-2。本文中所使用的术语“硫氧化数”被定义为电荷与硫的链长度的比值。硫氧化数接近0的多硫化物溶解于弱极性溶剂中，而硫氧
- 30



化数小于或等于-1的多硫化物溶解于强极性溶剂中。因此，为了溶解具有不同氧化值的多硫化物，需要使用包括弱极性溶剂和强极性溶剂的混合溶剂作为电解质溶剂。

5 本发明的电解质的混合有机溶剂包括选自弱极性溶剂组、强极性溶剂组和锂保护溶剂组中的至少两组。某些电解液包括至少一种或多种选自同一组的溶剂。

本文中所使用的术语“弱极性溶剂”被定义为能够溶解元素硫且介电常数小于 15 的溶剂。弱极性溶剂选自芳香化合物，环状或非环状的醚化合物或者非环状碳酸酯化合物。

10 本文中所使用的术语“强极性溶剂”被定义为能够溶解多硫化锂且介电常数大于 15 的溶剂。强极性溶剂选自环状碳酸酯化合物，亚砷化合物，内酯化合物，酮化合物，酯化合物，硫酸酯化合物或亚硫酸酯化合物。

15 本文中所使用的术语“锂保护溶剂”被定义为一种溶剂，该溶剂能够在锂表面形成很好的保护层，即稳定的固体电解质界面(SEI)层，并且具有良好的循环效率。锂保护溶剂选自饱和的醚化合物，不饱和的醚化合物，或者包括 N、O 和 S 的杂环化合物。

弱极性溶剂的例子包括二甲苯，二甲氧基乙烷，2-甲基四氢呋喃，碳酸二乙酯，碳酸二甲酯，甲苯，甲醚，乙醚，二甘醇二甲醚或四甘醇二甲醚。

20 强极性溶剂的例子包括六甲基磷酸三酰胺， $\gamma$ -丁内酯，乙腈，碳酸亚乙酯，碳酸亚丙酯，N-甲基吡咯烷酮，3-甲基-2-噁唑烷酮，二甲基甲酰胺，环丁砜，二甲基乙酰胺，二甲基亚砷，硫酸二甲酯，乙二醇二乙酸酯，亚硫酸二甲酯，亚硫酸乙二醇酯。

25 锂保护溶剂的例子包括四氢呋喃，环氧乙烷，1,3-二氧戊环，3,5-二甲基异噁唑，2,5-二甲基呋喃，呋喃，2-甲基呋喃，1,4-环氧乙烷和 4-甲基二氧戊环。

本发明电池任选的电解质盐的例子包括三氟甲磺酰亚胺锂，三氟甲磺酸锂，高氯酸锂， $\text{LiPF}_6$  或  $\text{LiBF}_4$ ，四烷基铵盐(如四丁基四氟硼酸铵 ( $\text{TBABF}_4$ ))，室温下为液态的盐(如双(全氟乙基磺酰)亚胺 1-乙基-3-甲基咪唑鎓( $\text{EMIBet}$ )的咪唑鎓盐)，或它们的组合。

30 阳极包括作为活性物质的硫基化合物，所述阳极活性物质包括选自元素硫和有机硫化合物中的至少一种。阳极可任选地包括至少一种选自过渡金

属, IIIA 族元素, IVA 族元素, 它们的硫化化合物以及它们的合金中的添加剂。所述过渡元素金属包括 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au 和 Hg, 所述 IIIA 族元素包括 Al、Ga、In 和 Tl, 所述 IVA 族元素包括 Si、

5 Ge、Sn 和 Pb。

阳极包括导电材料或任选地包括添加剂, 所述导电材料促进电子在带有硫基化合物的阳极中的运动。导电材料的例子不限于这些, 还包括导电的碳材料, 如石墨、碳黑, 以及导电的聚合物, 如聚苯胺、聚噻吩、聚乙炔或聚吡咯, 或者它们的组合。

10 可以加入粘合剂以加强阳极的机械整体性, 提高固-固界面和/或固-液界面的机械和电接触, 增加整个阳极的电子和/或离子的传导, 并且进一步强化电化学的氧化还原反应。所述粘合剂的例子包括聚(乙酸乙烯酯), 聚乙烯醇, 聚环氧乙烷, 聚乙烯吡咯烷酮, 烷基化的聚环氧乙烷, 交联的聚环氧乙烷, 聚乙烯醚, 聚甲基丙烯酸甲酯, 聚偏 1,1-二氟乙烯, 六氟丙烯和偏 1,1-二氟  
15 乙烯共聚物(商品名 Kynar®), 聚丙烯酸乙酯, 聚四氟乙烯, 聚氯乙烯, 聚丙烯腈, 聚乙烯基吡啶, 聚苯乙烯, 以及它们的衍生物、混合物和共聚物。

制备阳极的方法将更详细地阐述。将粘合剂溶解于溶剂中, 并将导电材料分散于其中, 由此得到一种分散溶液。可以使用任何溶剂, 只要该溶剂能够均匀地分散硫基化合物、粘合剂和导电材料。可用的溶剂包括乙腈、甲醇、  
20 乙醇、四氢呋喃、水、异丙醇和二甲基甲酰胺。然后, 将硫基化合物和任选的添加物均匀地分散于所述的分散溶液中, 以制得阳极浆料。将所述浆料涂敷在电流收集体上, 并将已涂敷的电流收集体干燥, 形成阳极。所述电流收集体不限于但优选由不锈钢、铝、铜或钛等导电材料制成。更优选使用碳涂敷的铝电流收集体。与裸露的铝电流收集体相比, 所述碳涂敷的铝电流收集  
25 体对包括阳极材料的涂层具有优异的粘结特性, 具有较低的接触电阻, 并且抑制多硫化物的腐蚀。

阴极包括阴极活性物质, 所述活性物质选自其中发生可逆锂嵌入的材料、锂合金或锂金属。所述锂合金包括锂/铝合金或锂/锡合金。

所述其中发生可逆锂嵌入的材料是碳基化合物。可使用任何碳材料, 只要  
30 该碳材料能够嵌入或脱出锂离子。碳材料的例子包括结晶碳、无定形碳或它们的混合物。

在确定电解液浸入量时，阳极的孔隙度是非常重要的因素。如果孔隙度特别低，则发生局部放电，导致高浓度的多硫化锂并容易沉淀，这降低硫的利用率。同时，如果孔隙度非常高，则浆液密度变低，以致于很难制备高容量的电池。优选阳极的孔隙度为整个阳极体积的至少 5%，更优选至少 10%，  
5 最优选为 15%至 65%。

当锂硫电池放电时，在阳极，硫被还原，形成多硫化物( $S_n^{-1}$ ,  $S_n^{-2}$ ，其中  $n \geq 2$ )和硫化物( $S^{-2}$ )。已知多硫化物常以溶解状态而硫化物在沉淀状态存在于电极中。元素硫在混合有机溶剂中的溶解度优选为大于或等于 0.5mM。为了制备高容量电池，在整个放电过程产生的多硫化物( $S_n^{-1}$ ,  $S_n^{-2}$ ，其中  $n \geq$   
10 2)的原子硫浓度优选为至少 5M。

在下文中，将参照实施例对本发明进行详细的说明。但是，这些实施例不应在任何意义上解释为是对本发明范围的限制。

#### 实施例 1

将 20%(重量百分比)作为粘结剂的聚乙烯吡咯烷酮和 20%作为导电材料的  
15 的碳黑添加到二甲基酰胺溶剂中，随后加入 60%的元素硫，制得浆液。将此浆液涂敷在碳涂敷的 Al 电流收集体上。然后，将涂敷过的电流收集体干燥。将阳极和真空干燥的隔板转移至手套箱中。将 1M 的  $LiSO_3CF_3$  于二甲氧基乙烷/环丁砜/1,3-二氧戊环(体积比为 3:1:1)中的电解液置于阳极上，随后放上隔板。然后在电流收集体上加上电极线。将作为阴极的锂金属电极放置在电  
20 流收集体上，然后按常规方法制造锂硫电池。

#### 实施例 2

按与实施例 1 中所描述的步骤相同的步骤制造电池，只是使用 1M 的  $LiSO_3CF_3$  于二甲氧基乙烷/环丁砜/1,3-二氧戊环(体积比为 2:2:1)中的电解液。

#### 实施例 3

25 按与实施例 1 中所描述的步骤相同的步骤制造电池，只是使用 1M 的  $LiSO_3CF_3$  于二甲氧基乙烷/环丁砜/二甲基亚砜/1,3-二氧戊环(体积比为 20:16:4:10)中的电解液。

#### 实施例 4

30 按与实施例 1 中所描述的步骤相同的步骤制造电池，只是使用 1M 的  $LiSO_3CF_3$  于二甲氧基乙烷/2-甲基四氢呋喃/环丁砜/1,3-二氧戊环(体积比为 16:4:20:10)中的电解液。

### 实施例 5

按与实施例 1 中所描述的步骤相同的步骤制造电池，只是使用 1M 的  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  于二甲氧基乙烷/3,5-二甲基异噁唑/环丁砜/1,3-二氧戊环(体积比为 4:1:4:1)中的电解液。

5

### 实施例 6

按与实施例 1 中所描述的步骤相同的步骤制造电池，只是使用 1M 的  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  于 3,5-二甲基异噁唑/环丁砜/1,3-二氧戊环(体积比为 1:2:2)中的电解液。

### 实施例 7

10 按与实施例 1 中所描述的步骤相同的步骤制造电池，只是使用 1M 的  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  于二甲氧基乙烷/二甘醇二甲醚/环丁砜/1,3-二氧戊环(体积比为 2:2:1:5)中的电解液。

### 比较例 1

15 按与实施例 1 中所描述的步骤相同的步骤制造电池，只是使用 1M 的  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  于二甲氧基乙烷中的电解液。

### 比较例 2

按与实施例 1 中所描述的步骤相同的步骤制造电池，只是使用 1M 的  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  于二甲氧基乙烷/二甲苯(体积比为 4:1)中的电解液。

### 比较例 3

20 按与实施例 1 中所描述的步骤相同的步骤制造电池，只是使用 1M 的  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  于二甲氧基乙烷/1,3-二氧戊环(体积比为 4:1)中的电解液。

### 比较例 4

25 按与实施例 1 中所描述的步骤相同的步骤制造电池，只是使用 1M 的  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  于二甲氧基乙烷/二甘醇二甲醚/环丁砜/1,3-二氧戊环(体积比为 2:2:1:5)中的电解液。

30 在环境温度下，评价实施例 1-7 和比较例 1-4 的电池的硫利用率。放电电流密度设置为  $0.185\text{mA}/\text{cm}^2$ ，充电电流密度设置为  $0.37\text{mA}/\text{cm}^2$ 。放电截止电压设置为 1.5V，而充电容量设置为理论容量的 55%。另外，在放电电流密度为  $0.925\text{mA}/\text{cm}^2$  和  $1.85\text{mA}/\text{cm}^2$  时，分别评价实施例 1 和比较例 3 中的硫利用率。硫利用率的结果见 1 中。硫利用率的定义是观测到的容量与理论容量的百分比，即  $1675\text{mAh}/\text{g}$ 。

表 1

	电解质溶剂	放电电流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	硫利用率 (%)
实施例 1	二甲氧基乙烷/环丁砜/1,3-二氧戊环 (3:1:1)	0.185	66
实施例 1	二甲氧基乙烷/环丁砜/1,3-二氧戊环 (3:1:1)	0.925	58
实施例 1	二甲氧基乙烷/环丁砜/1,3-二氧戊环 (3:1:1)	1.85	49
实施例 2	二甲氧基乙烷/环丁砜/1,3-二氧戊环 (2:2:1)	0.185	66
实施例 3	二甲氧基乙烷/环丁砜/二甲基硫氢 化物/1,3-二氧戊环(20:16:4:10)	0.185	68
实施例 4	二甲氧基乙烷/2-甲基四氢呋喃/环 丁砜/1,3-二氧戊环(16:4:20:10)	0.185	65
实施例 5	二甲氧基乙烷/3,5-二甲基异噁唑/环 丁砜/1,3-二氧戊环(4:1:4:1)	0.185	59
实施例 6	3,5-二甲基异噁唑/环丁砜/1,3-二氧 戊环(1:2:2)	0.185	59
实施例 7	二甲氧基乙烷/二甘醇二甲醚/环丁 砜/1,3-二氧戊环(2:2:1:5)	0.185	61
比较例 1	二甲氧基乙烷	0.185	34
比较例 2	二甲氧基乙烷/二甲苯(4:1)	0.185	12
比较例 3	二甲氧基乙烷/1,3-二氧戊环(4:1)	0.185	56
比较例 3	二甲氧基乙烷/1,3-二氧戊环(4:1)	0.925	43
比较例 3	二甲氧基乙烷/1,3-二氧戊环(4:1)	1.85	33
比较例 4	二甲氧基乙烷/二甘醇二甲醚/环丁 砜/1,3-二氧戊环(2:2:1:5)	0.185	53

如表 1 所示, 硫利用率很大程度上取决于电解液的成分。由表 1 可明显

地看出,比较例 1 和 2 表明弱极性溶剂组的一种或两种溶剂与其它溶剂相比具有差的利用率。同时,采用了至少两种选自弱极性溶剂组、强极性溶剂组和锂保护溶剂组的溶剂的实施例 1-6 的电池,具有优异的硫利用率。特别是当放电电流密度增长到  $1.85\text{mA}/\text{cm}^2$  时,实施例 1 的硫利用率比较例 1 或 2 在  $0.185\text{mA}/\text{cm}^2$  处的硫利用率高。

实施例 1 与比较例 3 相比,包括弱极性溶剂、强极性溶剂和锂保护溶剂(实施例 1)的混合有机溶剂的硫利用率,比包括弱极性溶剂和锂保护溶剂(比较例 3)的混合有机溶剂的硫利用率高。另外,实施例 7 与比较例 4 相比,可以看出在镍电池(实施例 7)中硫的利用率提高了。

图 1 示出了实施例 1 与比较例 1 和 3 的电池在  $0.185\text{mA}/\text{cm}^2$  处的放电曲线。图 1 表明,包括弱极性溶剂、强极性溶剂和锂保护溶剂的实施例 1 的电池具有最高的放电电压,而仅包括弱极性溶剂的比较例 1 的电池具有最低的放电电压。

尽管已参照优选的实施方案对本发明进行了详细的描述,但是本领域的技术人员也将领会到,在不脱离所附权利要求书中所阐述的本发明的精神和范围的情况下,可以对本发明作出多种修改和替换。

## 说明书附图

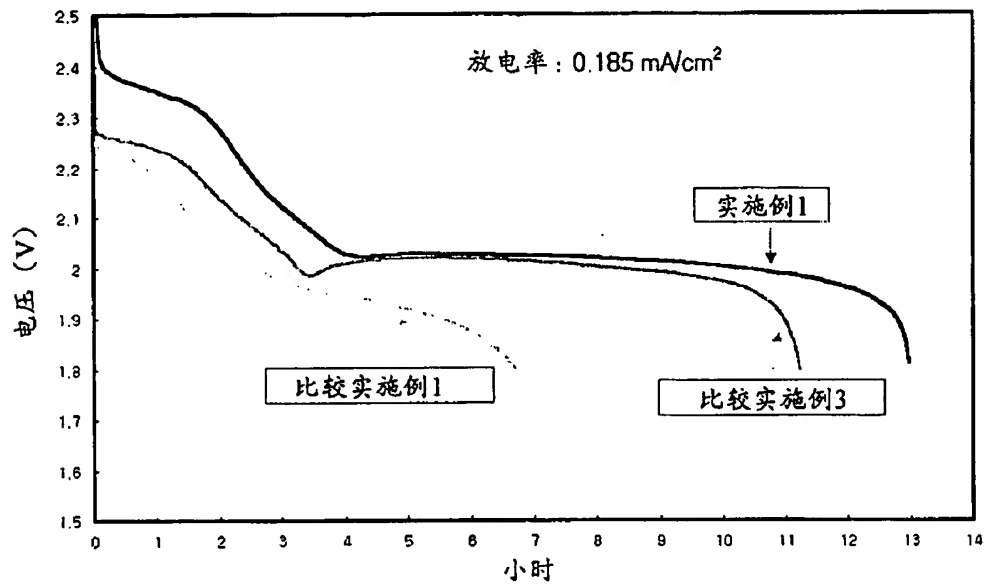


图 1